

PELICULAS DE CdTe CRECIDAS POR EROSION POR RADIO FRECUENCIA EN ATMOSFERA DE Ar-N

F. J. Espinoza-Beltrán^{*}, F. Sánchez-Sinencio y
O. Zelaya-Angel
Depto. de Física, CINVESTAV-IPN
Apdo. Postal 14-740
07000 México, D. F.

J. G. Mendoza-Alvarez, C. Vázquez-López y C. Alejo-Armenta^{**}
Depto. de Física, Instituto de Ciencias
Universidad Autónoma de Puebla
Apdo. Postal J-48
72570 Puebla, Pue.

M. Farías y L. Cota-Araiza
IFUNAM-Ensenada
Apdo. Postal 2732
22800 Ensenada, B. C.

Películas delgadas de CdTe crecidas a temperatura ambiente sobre substratos de vidrio corning mediante la técnica de erosión por radio frecuencia (RF sputtering) en gas de Ar, muestran corrimientos en el borde de absorción hacia más altas energías que dependen directamente de la cantidad de N₂ introducida en pequeños porcentajes en la atmósfera de Ar. Medidas de resistividad y fotorreflectancia muestran también un incremento en el ancho de banda prohibida con el incremento en la concentración de N₂ en el proceso de crecimiento. Patrones de difracción de rayos x indican una naturaleza amorfa del material. Análisis Auger indican que el nitrógeno no se incorpora a la película, sin embargo, se encuentran grandes cantidades de O₂, las cuales son mayores cuanto mayor es el ancho de banda prohibida del material.

INTRODUCCION

La variación del ancho de banda prohibida de un semiconductor compuesto mediante la introducción de un elemento adicional, formando un compuesto ternario, aumenta sensiblemente su campo de aplicación en la tecnología de los dispositivos electrónicos, electro-ópticos, fotovoltaicos, etc. Ejemplo de este tipo de materiales son el Hg_{1-x}Cd_xTe [1], en donde el ancho de banda prohibida (E_g) varía desde 1.5 eV para x = 1, hasta 0.2 eV para

x = 0; y el Ga_{1-x}Al_xAs [2] para el cual E_g = 2.1 eV para x = 1, y 1.43 eV para x = 0. El Hg_{1-x}Cd_xTe cobró una inusitada importancia en la fabricación de detectores de infrarrojo, y Ga_{1-x}Al_xAs en la elaboración de diodos laser, celdas solares, etc.

En años más recientes [3], se ha presentado el Cd_{1-x}Zn_xTe como un material que varía su ancho de banda desde 1.5 eV para x = 0 hasta 2.2 eV para x = 1. Este material ha sido considerado prometedor para la fabricación de dispositivos de estado sólido, aunque hasta la fecha solamente se ha reportado estar limitado a monocristales.

En este trabajo se reporta la variación del ancho de banda prohibida en una serie de películas amorfas de CdTe crecidas a temperatura ambiente por la técnica RF sputtering con polarización DC en una atmósfera de Ar con pequeñas cantidades de N₂. A simple vista se observa una variación en el

color del material, tornándose más transparente cuanto mayor es la concentración de N₂ presente en la atmósfera de Ar. Espectros de absorción óptica muestran corrimientos en el borde de absorción, desde ~ 1.5 eV (CdTe puro) hacia mayores energías, las cuales dependen directamente de la presión parcial de N₂ en el crecimiento. Medidas de fotorreflectancia determinaron el valor del ancho de banda prohibida, obteniéndose valores de 1.482 eV para la muestra crecida a 100% de Ar, hasta un valor máximo de 2.0 eV cuando la concentración de N₂ fué de 1.3%. Patrones de difracción de rayos X mostraron una naturaleza amorfa en la estructura de las películas. La resistividad de las muestras es mayor a medida que aumenta el ancho de banda prohibida, dificultándose su medición a temperatura ambiente. Para la determinación de la composición atómica del material se empleó la espectroscopía de superficies Auger. Los resultados no indican la presencia de nitrógeno en las películas, pero sí una concentración importante de oxígeno, que varía desde 3% para la muestra crecida sin N₂, hasta 40% para la crecida con mayor porcentaje de N₂. A la fecha de elaboración de este reporte, no se tenían datos sobre el compuesto químico formado.

DETALLES EXPERIMENTALES

Las películas se crecieron en un sistema r. f. sputtering descrito anteriormente [4],

empleando un blanco de CdTe (99.999% de pureza) de una pulgada de diámetro sobre substratos de vidrio corning 7059 a temperatura ambiente, mantenidos a una polarización DC de 120 Volts. La presión residual del sistema de crecimiento fué aproximadamente 10^{-5} Torr, y la presión de trabajo de la mezcla Ar-N₂ fué de 1.0×10^{-2} Torr. La potencia de la r. f. empleada fue de 50 Watts con una eficiencia de acoplamiento del 80%. Argón y nitrógeno, ambos de 99.999% de pureza marca Linde fueron utilizados en el proceso de sputtering. Antes de comenzar el depósito, el blanco fué sometido a un pre-sputtering durante 15 minutos, bajo las condiciones de crecimiento. El tiempo total de depósito fué de 3.0 horas. Los espectros de absorción óptica fueron medidos en un espectrofotómetro Varian modelo CARY-17D. Los espectros de fotorreflectancia (FR) fueron obtenidos a temperatura ambiente usando técnicas ópticas sensitivas a fase usuales, como se describe en la referencia [5]. La señal de FR fué proporcional a la intensidad modulada del rayo laser. El contenido de cadmio, telurio, nitrógeno y oxígeno se monitoreó por espectroscopía Auger, utilizando un sistema PHI-560/ESCA-SAM, con el cañon de electrones a 3 KeV y una corriente de 2.5 μ A. Las transiciones se determinaron después de una limpieza superficial con iones de Ar de 0.5 KeV a una densidad de corriente de 12 μ A/cm². La estructura cristalina fué analizada empleando un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D500 con blanco de cobre (CuK α). Se determinó un espesor promedio de 1500 Å para las muestras crecidas en las condiciones arriba descritas, utilizando un interferómetro de Tolanski.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

La tabla I presenta la presión parcial de N₂ para cinco muestras diferentes. La muestra Po fué crecida en una atmósfera de 100% de Ar, por lo que presentó a simple vista una coloración café

TABLA I

MUESTRA	PRESSION PARCIAL DE N ₂ (Torr)	PRESSION DE Ar-N ₂ (Torr)	Eg (eV)
Po	0	1.0×10^{-2}	1.482
P1A	5.0×10^{-5}	"	1.56
P1B	7.0×10^{-5}	"	1.565
P1C	1.0×10^{-4}	"	1.73
P1D	1.3×10^{-4}	"	2.0

obsuro, típica de películas delgadas de CdTe puro. Con la presencia de N₂ en la atmósfera de crecimiento, la coloración en la P1B se tornó más clara, pasando por el amarillo, hasta volverse casi transparente para la muestra P1D, crecida con una presión parcial de 1.3×10^{-4} Torr de N₂.

La Fig. 1 muestra los espectros de absorción de las películas listadas en la Tabla I. Puede fácilmente observarse que el borde de absorción se corre hacia menores longitudes de onda a medida que aumenta la presión parcial de N₂ en el proceso de sputtering. El efecto del corrimiento del borde

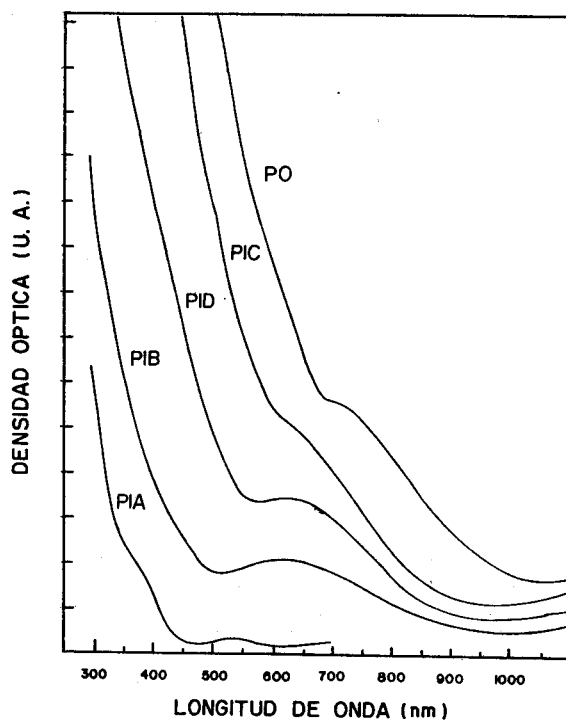


Fig. 1. Espectros de absorción para de las muestras estudiadas.

de absorción coincide con la coloración observada a simple vista. Las ondulaciones antes del borde son debidas a efectos de interferencia, las cuales dificultaron una posible determinación del ancho de banda prohibida. En la Fig. 2 se presenta la fotorreflectancia de la serie. A fin de analizar esos efectos, se utilizó la teoría generalizada de límite de campo bajo para la electrorreflectancia desarrollada por Raccach y colaboradores [6]. El ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico permitió determinar un valor para el ancho de banda prohibida Eg. En la Tabla I se detallan los valores de Eg resultantes de este ajuste, mostrando que Eg aumenta conforme aumenta la concentración de N₂ en la atmósfera de Ar, de conformidad con lo observado en la absorción óptica. La Fig. 3 muestra los patrones de difracción de rayos X de la serie. No se observa ninguna estructura, presentando solo patrones de un material amorfo. La concentración de los elementos que forman el material compuesto se determinó empleando la espectroscopía de superficies Auger. La Fig. 4 muestra la concentración atómica de los elementos presentes en las películas como función del ancho de banda Eg medido. Los elementos detectados fueron Cd, Te y O; no pudiéndose resolver la presencia del N. La figura muestra que la concentración de O aumenta conforme el valor de Eg aumenta, a la par que el Cd y el Te disminuyen. Para valores de Eg > 1.6 eV se observa una tendencia de estos elementos a mantenerse constantes. Lo anterior puede indicar que alguna fase química formada disminuye mientras la otra aumenta, manteniéndose las concentraciones constantes.

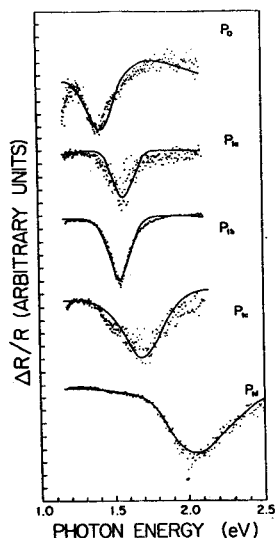


Fig. 2. Espectros de fotorreflectancia de las muestras de telururo de cadmio amorfo oxigenado: P₀, P_{1A}, P_{1B}, P_{1C} y P_{1D}. Se observa el corrimiento de la estructura al incrementarse la concentración de oxígeno de P₀ a P_{1D}.

Lo anterior indica que el nitrógeno sirve como intermediario para la reactividad del oxígeno residual con el cadmio y el telurio presentes en el plasma de crecimiento. Este hecho ha sido observado en el crecimiento de CdTe en atmósfera de Ar-N₂ [7], aunque en este caso las muestras resultaron ser inestables, lo cual no sucede en las muestras.

CONCLUSIONES

Se presentó una serie de películas delgadas amorfas de material ternario compuestas de Cd, Te y O, fabricadas con una técnica económica (erosión por radio frecuencia o RF sputtering) en la que se logra variar el ancho de banda

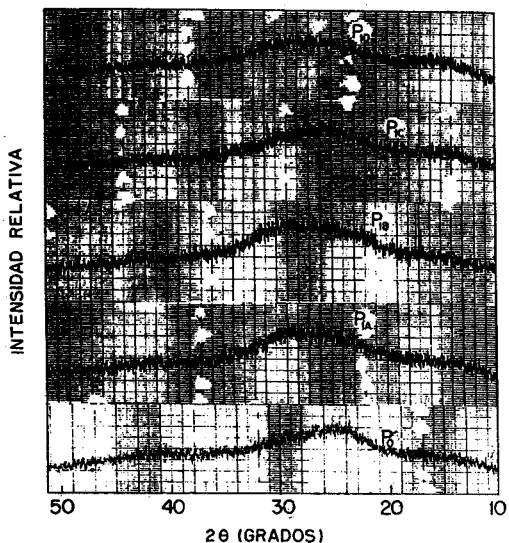


Fig. 3. Patrones de difracción de rayos X, para las muestras listadas en la Tabla 1.

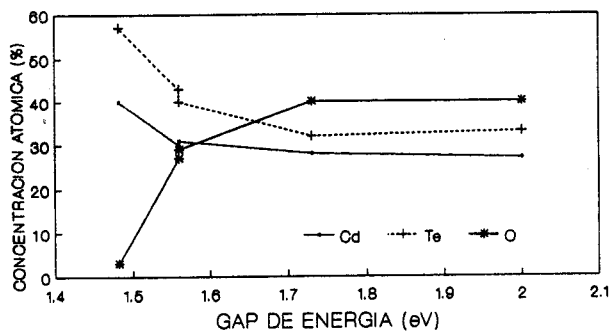


Fig. 4. Concentración atómica de Cd, Te y O medidas en las muestras, por espectroscopia de electrones Auger (AES) contra el ancho de banda prohibida obtenida del espectro de fotorreflectancia.

prohibida, E_g, lo que puede ser observado a simple vista por el decoloramiento de las películas. Los espectros de absorción óptica comprueban el aumento de E_g al observarse el corrimiento de los bordes de absorción hacia mayores energías. Las mediciones de FR determinan los valores de E_g para cada película. Los espectros Auger muestran una tendencia de las concentraciones de Cd, Te y O hacia valores constantes al ir aumentando E_g. Esto parece evidenciar que el aumento de E_g arriba de 1.6 eV puede estar asociado a cierta transición de fase química. La ausencia de nitrógeno en la composición de las películas indica que éste solo contribuye a la incorporación del oxígeno residual.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la valiosa ayuda recibida por Marcelino Becerril durante la fabricación de las muestras. Este trabajo ha sido parcialmente apoyado por: CONACYT, COSNET y DGICSA.

* Domicilio permanente: Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Apdo. postal A-088, 83190 Hermosillo, Son.

** En licencia por la Universidad Autónoma de Sinaloa.

REFERENCIAS

- [1] D. Long y J. L. Schmidt. "Semiconductors and Semimetals". R. K. Willardson y A. C. Beers. Academic Press, N. Y.
- [2] J. J. Hsieh, "Materials, Properties and Preparation", Vol. 3. Editor S. P. Keller. North Holland Pub. Co. 1980. p. p. 440-441.
- [3] D. J. Olego et al, Appl. Phys. Lett., **47** (11), 1172 (1985).
- [4] O. A. Fragoso, J. A. Mendoza-Alvarez y F. Sánchez-Sinencio, en "Lectures on surface science", editada por G. R. Castro y M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987, p. p. 1172.
- [5] C. Vázquez-López, H. Navarro, R. Aceves, M. C. Vargas y C. Z. Menezas. J. Appl. Phys., **58** (1985) 2066.
- [6] Paul M. Racciah et al, Phys. Rev. Lett., **53** (1984) 1958.
- [7] S. V. Krishnaswamy et al. J. Elect. Mat., Vol. 10, No. 3, 1981, p. p. 433-443.